



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: プラズマディスプレイ装置において、青色蛍光体が $\text{Me}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (ただし、Meは、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)またはバリウム(Ba)のうちの少なくとも1種)であらわされる化合物からなり、この青色蛍光体を構成するユーロビウム(Eu)原子のうち、2価のEuイオン濃度が4.5%~9.5%で、3価のEuイオン濃度が5%~5.5%としたことにより、パネル製造工程での輝度劣化が少なく、かつ高輝度で長寿命のプラズマディスプレイ装置が得られる。

1

明細書

プラズマディスプレイ装置

技術分野

- 5 本発明は、紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置および、その蛍光体に関する。

背景技術

- 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示装置
10 において、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPという）を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で、かつ薄型、軽量化が可能なことで注目されている。

- プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、
15 プラズマディスプレイ装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が設けられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

- 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する化合物として $(Y\text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ または $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ があり、緑色を発光する化合物として $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ があり、また青色を発光する化合物として $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ がある。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成して固相反応させることにより一般的に作製されている。この焼成により得られた蛍光体粒子をさらに粉碎して、ふるい分け（分級）を行い、所定の粒径のものを使用している。例えば、赤と緑の蛍
25 光体粒子の平均粒径は $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ とし、青の蛍光体粒子の平均粒径は $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ としている。このように蛍光体粒子を粉碎し、ふるい分けする理由は、以下のものである。すなわち、一般にPDPに蛍光体層を形成する方法として、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法、または細いノズルから蛍光体インクを吐出させるインクジェット法等が用いられている。これらの方

法においては、蛍光体の粒子径が小さく、均一、すなわち粒度分布がそろっている方がペーストを塗布した際に、よりきれいな塗布面を得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層中の蛍光体粒子の充填密度が大きくなり、粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。この結果、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられている。

しかしながら、蛍光体粒子の粒径を小さくすると、蛍光体の表面積の増大と同時に蛍光体中の欠陥の増大が生じやすい。そのため、蛍光体表面に多量の水、炭酸ガスまたは炭化水素系の有機物が吸着されやすくなる。特に、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $CaMgSi_2O_6:Eu$ あるいは $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$ のような2価のEuイオンが発光中心となる青色蛍光体の場合は、本来安定である3価のユーロピウム(Eu)を2価に還元しているため、結晶中に還元時にできる酸素欠陥を有している。特に、Euの置換量が多くなると、この酸素欠陥量が増大するということが知られている。このため、蛍光体結晶中のカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)あるいはEuイオン近傍の酸素欠陥に対して、空气中に存在する水や炭化水素が選択的に吸着する現象が生じる。この結果、パネル製造工程中で水や炭化水素が大量にパネルの放電空間内に放出され、放電中に蛍光体や保護膜である酸化マグネシウム(MgO)と反応して輝度劣化や色度変化(色度変化による色ずれや画面の焼き付け)、あるいは駆動マー

20 ジンの低下や放電電圧の上昇等の現象が生じやすい。

また、水や炭化水素系ガスが選択的に青色蛍光体に吸着するため、ペーストやインクを作製する時にバインダー中のエチルセルロースが青色蛍光体に吸着しにくくなり、この青色蛍光体とエチルセルロースとが分離しやすくなる。エチルセルロースと青色蛍光体とが分離すると、特にインクジェット方式の場合、青色蛍光体は速度勾配がゼロとなるノズル開口部付近に堆積しやすくなり、結果としてノズルの目詰まりを起こすという課題が発生する。

これらの課題に対して、蛍光体表面にアルミナ(Al_2O_3)膜を全面にコーティングすることで、これらの欠陥を修復する方法が示されている(例えば、特開平2001-55567号公報)。しかしながら、全面にコートすることによって、

紫外線の吸収が起こり蛍光体の発光輝度が低下するということがあらたに生じ、またコーティングしてもなお紫外線による輝度の低下を充分防止できなかった。

ところで、PDPなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作製されているが、粒子径が小さくなると上記したように欠陥が発生しやすくなる。特に、固相反応では蛍光体を還元雰囲気中で焼成したり、粉碎したりすることで、多くの欠陥が生成されることが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が147nmの紫外線によっても、蛍光体に欠陥が発生するということも知られている（例えば、電子情報通信学会 技術研究報告、EID99-94 2000年1月27日）。

- 10 特に、2価のEuが発光イオンとなる青色蛍光体、例えば $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ または $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ は、蛍光体材料自身に酸素欠陥を有していることも知られている（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 P310）。

- 15 従来の青色蛍光体については、これらの欠陥が発生することそのものが輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル駆動時に発生するイオンによる蛍光体への衝撃によってできる欠陥や、波長147nmの紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。

発明の開示

- 20 本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、青色蛍光体のCa、Sr、BaまたはEuイオン近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水や炭化水素の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化または放電特性の改善を行うことを目的とするものである。

- 25 本発明者らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、Ca、Sr、BaあるいはEuイオン近傍の酸素欠陥に選択的に水や炭酸ガスまたは炭化水素系ガスが吸着し、その吸着した状態で紫外線やイオンが照射されることによって、蛍光体が水や炭化水素と反応して輝度劣化や色ずれが起こることを見出した。すなわち、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）からなる青色蛍光体中のCa、

Sr、BaまたはEuイオン近傍の酸素欠陥に水や二酸化炭素ガスまたは炭化水素系ガスが吸着されることによって、種々の劣化が起こることを見出した。

また、これらの欠陥に水や二酸化炭素ガスまたは炭化水素ガスが吸着すると、
15 インクを作製するときにバインダー中のエチルセルロースが蛍光体に吸着しにくくなる。そのため、蛍光体同士がエチルセルロースを介して互いに結合しなくなり、インクジェット方式で塗布するときにノズル開口部近傍にインクが堆積したり、エチルセルロース同士がからみあって目詰まりを起こすという知見も得た。

本発明は、これらの知見に基づき、青色蛍光体中の酸素欠陥を低減させることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時
10 の青色蛍光体の劣化防止やノズルの目詰まりの防止を行ったものである。すなわち、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）からなる化合物中のMe、MgまたはEuイオン近傍の酸素欠陥を低減させるために、Ca、SrまたはBaイオンと置換している2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換することで、青色蛍光体の酸素欠陥を
15 低減させたものである。すなわち、青色蛍光体である $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）からなる化合物中のEuは、MeであるCa、SrあるいはBaの格子に入り2価のプラスイオンとして存在している。その2価イオンのうちの一部を蛍光体の酸化等によって3価のEuイオンで置換すると正電荷が結晶中に増大する。この正電荷を中
20 和、すなわち電荷を補償するために、Ca、Sr、BaまたはEuイオンの近傍の酸素欠陥に対して負電荷を持つ酸素が埋めるため、結果として酸素欠陥が低減できるものと推測される。

また、酸素欠陥が少なければ少ないほど、各工程での劣化の発生度合いを低減させることができる。ただし、3価のイオンが多くなりすぎると、輝度が低下し
25 てしまうので好ましくなく、Euの3価の量として特に好ましい範囲は、5%～55%である。

以上のような知見に基づき、本発明のプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを

備えたプラズマディスプレイ装置であって、上記蛍光体層は少なくとも青色蛍光体層を有し、青色蛍光体層は青色蛍光体が $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種）からなり、青色蛍光体を構成するユーロピウム（ Eu ）原子のうち、2価の Eu イオン濃度が45%～95%で、3価の Eu イオン濃度が5%～55%である化合物で構成したものである。

また、本発明の蛍光体は、紫外線により励起されて可視光を発光する $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種）の結晶構造からなる化合物の蛍光体であって、その蛍光体を構成する Eu 原子のうち、2価の Eu イオン濃度が45%～95%で、3価の Eu イオン濃度が5%～55%であることを特徴とする。

さらに、本発明の蛍光体の製造方法は、2価の Eu イオンを母体を持つ $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種）からなる化合物の蛍光体を酸化雰囲気中で焼成して、2価の Eu イオンのうちの5%～550%を3価に置換する方法からなる。

また、本発明の蛍光体の製造方法は、 Ca 、 Ba 、 Sr 、マグネシウム（ Mg ）、シリコン（ Si ）および Eu をそれぞれ含有する酸化物、炭酸化物または金属塩を混合して混合物を作製する工程と、混合物を空気中で焼成して炭酸化物または金属塩を分解する工程と、混合物を還元雰囲気中で焼成して Eu 原子の状態を2価にする工程と、酸化雰囲気中で焼成して Eu の2価イオンが45%～95%で、 Eu の3価イオンが5%～55%にする工程とを有する。

すなわち、蛍光体の製造方法として、固相焼結法、液相法または液体噴霧法がある。固相焼結法は、従来の酸化物や炭酸化物または硝酸化物原料をフラックス（例えば、弗化カルシウム（ CaF_2 ）、弗化マグネシウム（ MgF_2 ）、弗化ユーロピウム（ EuF_3 ）等）を用いて固相状態で焼結する方法である。液相法は、有機金属塩や硝酸塩を用い、これらを水溶液中で加水分解し、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理して作製する方法である。また、液体噴霧法は、蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する製造方法である。これらのいずれの方法においても蛍

光体である化合物の $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ の2価のイオンを3価のイオンで、その一部を置換することが輝度の劣化防止やインクジェット塗布時の目詰まり防止に大きな効果を有する。

- ここで、蛍光体の製造方法の一例として、青色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、二酸化珪素 (SiO_2) および酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) 等の炭酸化物や酸化物と、必要に応じて焼結促進剤としてのフลักス、例えば CaF_2 、 EuF_3 または塩化バリウム (BaCl_2) を少量加えて $1000^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で2時間、水素-窒素 (H_2-N_2) 中で焼成する。この時点ではEuはすべて2価である。この焼成後、これを粉砕しふるい分けを行う。次に、この蛍光体を、酸素 (O_2) 中、酸素-窒素 (O_2-N_2) 中、水蒸気-窒素 ($\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$) 中またはオゾン-窒素 (O_3-N_2) 中で、 $350^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理して、Eu 2価の一部を3価に置換する。ただし、この酸化雰囲気での熱処理は、 $1000^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ での還元工程後に、同じ炉中で降温時の $1000^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の間に酸化させても良い。

- 水溶液から蛍光体を作製する液相法の場合は、蛍光体を構成する元素を含有する有機金属塩、例えばアルコキシドやアセチルアセトン、または硝酸塩を水に溶解した後、加水分解して共沈物 (水和物) を作製する。それを水熱合成 (オートクレーブ中で結晶化)、空気中で焼成、または高温炉中に噴霧して粉体を得る。この粉体を $1000^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ で2時間、還元性雰囲気、例えば $\text{H}_2/\text{N}_2=5/95$ (%) 中で焼成し、粉砕とふるい分けする。次に、これを O_2 、 O_2-N_2 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ または O_3-N_2 中で、 $350^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成して蛍光体とする。

- なお、Eu 2価に対するEu 3価の割合は5%~55%が好ましい。置換量が5%以下では、ノズルの目詰まりや輝度劣化を防止する効果が少なく、55%以上になると蛍光体の輝度の低下が見られるため好ましくない。また、この2価のEuイオンの一部が3価に置換することの同定については、EXAFS (X-ray absorption near edge structure) により行うことができる。

このように従来の青色蛍光体粉作製工程を用いて、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種) からなる化合物中の Eu の2価イオンを Eu の3価のイオンで一部置換することで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水や炭化水素が吸着しにくい青色蛍光体を得ることができる。また、同時に、インクジェット法で蛍光体層を塗布してもノズルの目詰まりが起こらなくできる。この結果、蛍光体焼成工程、パネル封着工程、パネルエージング工程またはパネル駆動中においても、吸着した水や二酸化炭素等が発生しにくくなり、信頼性の高いプラズマディスプレイパネルを実現できる。

すなわち、本発明のプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種) からなる化合物中の2価の Eu イオンのうち、5%~55%を3価の Eu イオンにした青色蛍光体粒子から構成されていることを特徴とする。

$\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種) の Eu イオンのうち、5%~55%を3価の Eu イオンにした青色蛍光体粒子は、粒径が $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ と小さく、粒度分布も良好である。また、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であれば、さらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上するとともに、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。また、粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で、最小値が平均値の1/4以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率は高い状態とすることができる。また、 $3.0\mu\text{m}$

以上であると、蛍光体の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上必要となり放電空間が十分確保できなくなる。一方、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であると、欠陥が生じやすく輝度を向上することができない。

- また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の8倍～25倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ、放電空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度を高くすることができる。特に、蛍光体の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であると、その効果は大きい。

- ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、2価のEuイオンのうち、5%～55%を3価のEuにした $\text{Me}_3(1-x)\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種) で表される化合物を用いることができる。ここで、この化合物におけるXの値は、 $0.003 \leq X \leq 0.25$ であれば輝度が高く、好ましい。またCa、SrまたはBaの組み合わせは、各元素単独でも、混合でも良いが、CaとSr、CaとBaの組み合わせが特に良い。

- また、プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_{2x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ であれば、輝度及び輝度劣化の安定性に優れ好ましい。

- また、プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、もしくは $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ であることが、輝度及び輝度劣化に優れるため好ましい。

- また、本発明に係るPDPの製造方法は、背面パネルの基板の上に、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種) からなる青色蛍光体の2価のEuのうち、5%～55%を3価のEuイオンにした青色蛍光体粒子、赤色蛍光体粒子及び緑色蛍光体粒子と、バインダとからなるペーストをノズルから塗布して配設する配設工程と、そのパネル上に配設さ

れたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された背面パネルと表示電極を形成した前面パネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えており、輝度、および輝度劣化に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

- 5 また、本発明にかかる蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、 Me は、 Ca 、 Sr または Ba のうちの少なくとも1種）からなる青色蛍光体の2価の Eu のうち、5%～55%を3価の Eu にした構成とすることにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度及び輝度劣化に優れた蛍光灯とすることができる。

10

図面の簡単な説明

【図1】

本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた平面図

15

【図2】

同パネルの画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図

【図3】

同パネルを用いたプラズマディスプレイ装置のブロック図

【図4】

20

同パネルの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】

同パネルの蛍光体層を形成する際に用いるインク塗布装置の概略構成図

発明を実施するための最良の形態

25

（実施例1）

以下、本発明の一実施例のプラズマディスプレイ装置について、図面を参照しながら説明する。

図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた模式図であり、図2は、PDPの画像表示領域について一部を断面で示す斜視図である。なお、図1におい

ては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104群
5 (104(1)から104(N))と、M本のアドレス電極107群(107(1)から107(M))と、気密シール層121とからなり、この気密シール層121の内部領域が画像表示領域123である。本実施例のPDPは、表示電極103、表示スキャン電極104およびアドレス電極107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103および表示スキャン電極104とアド
10 ス電極107との交点に放電セルが形成されている。

このPDP100は、図2に示すように、前面パネルと背面パネルとがはりあわれ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっている。前面パネルは、前面ガラス基板101の1主
15 面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配設されて構成されている。また、背面パネルは、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、背面側誘電体ガラス層108、隔壁109および赤色蛍光体層110R、緑色蛍光体層110G、青色蛍光体層110Bが配設されて構成されている。

さらに、図3に示すPDP駆動装置150に接続することによりプラズマディスプレイ装置が構成されている。プラズマディスプレイ装置は、図3に示す
20 ように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155およびコントローラ152を有している。コントローラ152の制御に従い点灯せようとする放電セルにおいて、表示スキャン電極104とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放
25 電を行い、その後表示電極103と表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該放電セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することで放電セルが点灯するもので、各色の放電セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDPについて、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。図4は本実施例のPDPの断面図の一部を示し、図5は蛍光体層を形成する際に用いるインク塗布装置の概略構成図である。

前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上から誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

表示電極103および表示スキャン電極104は、インジウムスズ酸化物（ITO）からなる透明電極と銀からなるバス電極とから構成される電極であって、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、酸化鉛（PbO）（70wt%）、酸化ホウ素（B₂O₃）（15wt%）、SiO₂（10wt%）およびAl₂O₃（5wt%）を有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）に混合した混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセルトリオレエート）を混入させてもよい。

MgO保護層106は、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。

一方、背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷法やフォトグラフィー法で形成し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が

形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つの放電セル（単位発光領域）毎に区画される。

- 5 図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wは、画面の表示寸法に合わせて規定される。たとえば、32インチ～50インチの高精細テレビ（HD-TV）では、 $130\mu\text{m} \sim 240\mu\text{m}$ 程度に規定される。そして、隔壁109間の溝に、赤色（R）、緑色（G）、および青色（B）の蛍光体インクを塗布し、 $400 \sim 590^\circ\text{C}$ の温度で焼成することで、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、
10 110G、110Bが形成される。本実施例においては、青色蛍光体として、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ からなる化合物において2価のEuイオンのうち、5%～55%が3価のEuイオンで置換された化合物の蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インクを用いる。

- これらの赤色蛍光体層110R、緑色蛍光体層110G、青色蛍光体層110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均
15 粒径のおよそ8倍～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、これらの蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、これらの蛍光体層は放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚さとする
20 ことが望ましい。それ以上の厚さであれば蛍光体層の発光効率はほとんど飽和してしまうだけでなく、放電空間122の大きさを十分に確保することもできなくなる。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積
25 が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、特に青色蛍光体層110Bに用いる2価のEuイオンのうち5%～55%が3価のEuイオンに置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁部に封着用ガラスを配置し、これを例えば450℃程度で10分間～20分間焼成して気密シール層121（図1）を形成させることにより封着される。

- 5 そして、一旦放電空間122内を高真空（例えば、 $1 \cdot 1 \times 10^{-4}$ Pa）に排気した後、放電ガス（例えば、He-Xe系またはNe-Xe系の不活性ガス）を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

図5は、蛍光体層を形成する際に用いるインク塗布装置の概略構成図である。

- 10 図5に示すように、インク塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230などを備え、蛍光体インクを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インクは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインク室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインク室230aに供給された蛍光体インクは、ノズル240から連続的に吐出されるようになっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上で、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のために隔壁109間の間隔W（約130μm～200μm）以下にすることが望ましく、通常30μm～130μmに設定される。

- 20 ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インク250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インクが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インクの粘度は25℃において、 $1 \cdot 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ～ $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲に保たれている。

- 25 なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インク中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インク室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機械加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

また、蛍光体層を成膜する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法または蛍光体粒子を混合させたフィル

ムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

蛍光体インクは、各色蛍光体粒子、バインダおよび溶媒が混合され、 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるように調合されたものであり、必要に応じて界面活性剤、シリカ、分散剤 ($0.1 \sim 5 \text{ wt}\%$) 等を添加してもよい。

- 5 この蛍光体インクに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}B_2O_3 : Eu_x$ または $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成する Y 元素の一部が Eu に置換された化合物である。ここで、Y 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しく
- 10 なることから実用上使用できにくくなる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心である Eu の組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

- 緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ または $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ は、その母体材料を構成する Ba 元素の一部が Mn に置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ は、その母体材料を構成する Zn 元素の一部が Mn に置換された化合物
- 15 である。ここで、Ba 元素及び Zn 元素に対する Mn 元素の置換量 X は、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

- 20 青色蛍光体としては、 $Me_3MgSi_2O_8 : Eu$ で表される化合物が用いられる。 $Me_{3(1-x)}MgSi_2O_8 : Eu_x$ は、その母体材料を構成する 2 価の Me (Me は、Ca、Sr、Ba のうちのいずれか一種以上) 元素の一部が 2 価の Eu に置換された化合物である。ここで、Me 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.003 \leq X \leq 0.25$ の範囲と
- 25 することが好ましい。また前記 2 価の Eu イオンと置換させる 3 価の Eu イオンの置換量は、化合物を $Me_3Eu^{(+2)}_{1-a}Eu^{(+3)}_aMgSi_2O_8 : Eu$ であらわすと、 $0.05 \leq a \leq 0.55$ の範囲とすることが好ましい。すなわち 5% ~ 55% の範囲がノズルの目詰まり防止に対して特に好ましい。

これらの蛍光体の合成方法については後述する。

蛍光体インクに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インクの0.1～10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカーピトールを用いることができる。なお、バインダとしてPMAやPVAなどの高分子を、溶媒としてジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施例においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法または水熱合成法により製造されたものが用いられる。以下、それぞれの蛍光体材料について製造方法を説明する。

最初に、青色蛍光体となる化合物である $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ について水熱合成法による製造方法を説明するが、本実施例においては Me が Ca の場合について説明する。

まず、混合液作製工程において、原料となる硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)、 SiO_2 、硝酸ユーロビウム($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)を、モル比が $(3(1-X)):1:2:X$ ($0.003 \leq X \leq 0.25$)となるように混合し、これを水性媒体に溶解して水和混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒、例えばメタノールやエタノール等が含まれていても使用することができる。

次に、水和混合液を金または白金などの耐食性、耐熱性を有する容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定温度(100～300℃)、所定圧力(0.2MPa～10MPa)の下で水熱合成(12～20時間)を行う。

この水熱合成により作成された粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%と窒素を95%含む雰囲気下で、所定温度、所定時間、例えば、1350℃で2時間焼成する。この還元雰囲気下で作製した青色蛍光体の Eu はほとんど2価である。

次に、これを分級し、 O_2 、 O_2-N_2 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ あるいは O_3-N_2 雰囲気中で、350℃～1000℃で熱処理することにより、還元雰囲気下で作製した青色蛍光体中の2価の Eu のうち、5%～55%を3価の Eu で置換した青色蛍光体 $\text{e}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ を得ることができる。2価から3価への置換量の

コントロールは、 O_2 濃度、熱処理時間および熱処理温度を調整することで行った。

また、 O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 中で熱処理する時に、 Al_2O_3 、 SiO_2 または酸化ランタン(La_2O_3)等の酸化物、弗化ランタン(LaF_3)または弗化アルミニウム(AlF_3)等のフッ化物を、これらの元素を含む有する有機化合物、例えばアルコキシドやアセチルアセトンを用いて蛍光体表面に加水分解法を用いて付着させれば、青色蛍光体の劣化特性やノズルの目詰まりはさらに改良される。すなわち、蛍光体粉とアルコールおよび有機化合物を混合して、有機化合物を蛍光体表面で加水分解させた後、アルコールを除去して熱処理することで、蛍光体粉の表面にこれらの膜をコーティングできる。この方法による酸化物やフッ化物のコーティング量は、紫外線が透過できるようにするために必要最小限の厚さとすることが望ましい。すなわち $0.1\mu m$ 以下、特に $0.01\mu m$ 以下が望ましい。

また、水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さい(平均粒径： $0.05\mu m \sim 2.0\mu m$ 程度)。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比(短軸径/長軸径)が、例えば 0.9 以上 1.0 以下であるものとして定義しているが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

また、上記の水和混合物を金または白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によって青色蛍光体を作製し、この青色蛍光体粉末を O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 中で熱処理しても作製することができる。

次に、 Me が Ca 、 Ba および Sr からなる化合物($(Ca, Ba, Sr)_{3(1-x)}MgSi_2O_8:Eu_x$)の場合の製造方法について説明する。この蛍光体は、上述の青色蛍光体材料とは、原料が異なるのみで固相反応により作製する。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)、水酸化バリウム($Ba(OH)_2$)、水酸化ストロンチウム($Sr(OH)_2$)、水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)および水酸化ユーロピウム($Eu(OH)_3$)

u (OH)₂) を所定のモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF₃ と共に混合し、これを空气中 1100℃ で焼成後、還元雰囲気下、例えば水素 5% と窒素 95% とからなる雰囲気で、所定温度 (1100℃ から 1600℃ で 2 時間) 焼成する。次に、1100℃ ~ 1600℃ から降温中において、
5 1000℃ 以下、350℃ 以上の温度のときに O₂、O₂-N₂、H₂O-N₂ あるいは O₃-N₂ を焼成炉に導入することで、Eu の 2 価イオンの一部を 3 価のイオンで置換した青色蛍光体を得る。

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ca、Ba、Sr、Mg、Al あるいは Eu 等の元素を含む有機金属化合物、例えば金
10 属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて作製することもできる。また、O₂、O₂-N₂、H₂O-N₂ あるいは O₃-N₂ 中で焼成するときに、Al₂O₃、SiO₂、AlF₃、La₂O₃ または LaF₃ 等を、同時に金属アルコキシドやアセチルアセトンを用いた加水分解法によってコーティングすれば、蛍光体の劣化特性はさらに改良される。

15 次に、緑色蛍光体となる化合物である Zn_{2-x}SiO₄:Mn_x の製造方法について説明する。

まず、混合液作製工程において、原料である硝酸亜鉛 (Zn(NO₃))、硝酸珪素 (Si(NO₃)₂)、硝酸マンガン (Mn(NO₃)₂) をモル比で (2-X):
1:X で、0.01 ≤ X ≤ 0.10 となるように混合する。次に、この混合溶液
20 をノズルから超音波を印加しながら 1500℃ に加熱して噴霧し、緑色蛍光体を作製する。

同様に、Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_x の製造方法について説明する。

まず、混合液作製工程において、原料である硝酸バリウム (Ba(NO₃)₂)、硝酸アルミニウム (Al(NO₃)₃)、硝酸マンガン (Mn(NO₃)₂) がモル
25 比で (1-X):12:X で、0.01 ≤ X ≤ 0.10 となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水とを白金や金などの耐食性、耐熱性を有するカプセル

中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力、例えば、温度100～300℃、圧力0.2MPa～10MPaの条件下で、所定時間、例えば、2～20時間水熱合成を行う。

- その後、乾燥することにより、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ が得られる。この
- 5 水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が0.1μm～2.0μm程度で、かつその形状が球状となる。次に、この粉末を空气中で800℃～1100℃で熱処理した後分級して、緑色の蛍光体とする。

次に、赤色蛍光体となる化合物である $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ の製造方法について説明する。

- 10 混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウム $(\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3)$ 、硝酸ガドリニウム $(\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3)$ 、ホウ酸 (H_3BO_3) および硝酸ユーロピウム $(\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3)$ を混合し、モル比が $(1-X):2:X$ で、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ 、YとGdの比は65:35となるように混合する。次に、これを空气中で1200℃～1350℃で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得
- 15 る。

さらに、同様に赤色蛍光体となる化合物である $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ の製造方法について説明する。

- 混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウム $(\text{Y}_2(\text{NO}_3)_2)$ と硝酸ユーロピウム $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_2)$ を混合し、モル比が $(2-X):X$ で、
- 20 $0.05 \leq X \leq 0.30$ となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

- その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブを用い
- 25 て高压容器中で温度100～300℃、圧力0.2MPa～10MPaの条件下で、3時間～12時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ が得られる。次に、この蛍光体を空气中で1300℃～1400℃2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が0.1μm～2.0μm程度となり、

かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

なお、上述したPDP100の赤色蛍光体層110R、緑色蛍光体層110Gについては、従来用いられてきた蛍光体で、青色蛍光体層110Bについては、
5 蛍光体を構成するEuの2価のイオンの一部をEuの3価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。

従来の青色蛍光体では、各工程中の劣化が大きいため3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向があり、そのため、プラズマディスプレイ装置においては回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）の放電セルの輝度を下げることで
10 白表示の色温度を改善していた。しかし、本発明にかかる製造方法による青色蛍光体を使用することで、青色部分の放電セルの輝度が高まり、またパネル作製工程中における劣化も少ないため、他の色の放電セルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色の放電セルの輝度を充分に高めることができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の
15 輝度を上げることができる。

また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成する2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。
20

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するためにサンプルを作製し、具体的に性能評価を行った実験結果について説明する。

作製した各プラズマディスプレイ装置は、画像表示領域123が42インチの大きさで、リブピッチ150 μ mであり、HD-TV仕様である。このPDP100については、誘電体ガラス層105の厚さは20 μ m、MgO保護層106の厚さは0.5 μ m、表示電極103と表示スキュン電極104との間隔は0.08mmとした。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入されている。
25

青色蛍光体となる化合物である $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ 中の2価のE

イオンを3価のEuイオンで置換する割合および合成条件を変えて作製した青色蛍光体層110Bを用いた11サンプルのプラズマディスプレイ装置を作製した。この作製条件を表1に示す。なお、本実験例では、赤色蛍光体層110Rと緑色蛍光体層110Gとなるそれぞれの蛍光体についても種々の条件で作製した。

5

表 1

試料 番号	青色蛍光体 $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{Eu}_x$					赤色蛍光体 $(\text{Y,Gd})_{1-x}\text{BO}_3\text{Eu}_x$		緑色蛍光体 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$	
	Euの 量 x	製造 方法	2価のEuを3 価のEuにする 方法	Eu2価に 対する Eu3価の 量	Ca/Sr /Ba の比	Euの 量 x	製造方法	Mnの 量 x	製造方法
1	x=0.003	水熱合成法	O ₂ 中、520°C、10分酸化処理	5.00%	Ca=1.0	x=0.1	固相反応法	x=0.01	噴霧法
2	x=0.05	固相反応法 (フラスクス法)	H ₂ O-O ₂ 中、610°C、60分酸化処理	20.00%	Ca/Ba (1/0.1)	x=0.2	噴霧法	x=0.02	水熱合成法
3	x=0.1	噴霧法	N ₂ -O ₂ (3%)中、700°C、60分酸化処理	25.00%	Ca/Sr (0.1/1)	x=0.3	水溶液法	x=0.05	固相反応法
4	x=0.25	水溶液法	N ₂ -O ₂ (30%)中、900°C、60分酸化処理	55.00%	Ba/Ca (1/0.5)	x=0.15	水熱合成法	x=0.1	固相反応法

10

表 1 (続き)

表 1 (続)

試料 番号	青色蛍光体 $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{Eu}_x$				赤色蛍光体 $(\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{:Eu}_x$		緑色蛍光体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Mn}_x$		
	Euの 量 x	製造 方法	2価のEuを3 価のEuにする 方法	Eu2価に 対する Eu3価の 量	Ca/Sr /Ba の比	Euの 量 x	製造方法	Mnの 量 x	製造方法
5	x=0.03	固相反 応法 (フラッ クス法)	降温中 600℃以下 で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (20%)導入 し酸化処理	5.00%	Ca/Ba (1/0.1)	x=0.01	水熱合成 法	x=0.01	水熱合成法
6	x=0.1	水熱合 成法	降温中 700℃以下 で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (20%)導入 し酸化処理	10.00%	Ca/Sr /Ba (1/1/ 1)	x=0.1	噴霧法	x=0.02	噴霧法
7	x=0.1	噴霧法	降温中 750℃以下 で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (1%)導入 し酸化処理	23.50%	Sr=1.0	x=0.15	水溶液法	x=0.05	固相反応法
8	x=0.2	固相反 応法	H_2O (0.5%) - N_2 中、 800℃、60分 酸化処理	30.60%	Ca=1.0	x=0.2	固相反 応法	x=0.1	固相反応法
9	x=0.2	固相反 応法	N_2 -(5%) O_2 中、 900℃、60分 酸化処理	50.10%	Sr/Ca (1/0.5)	x=0.2	固相反 応法	x=0.1	固相反応法
10*	x=0.1	固相反 応法	N_2 -(20%) O_2 、 1000℃、60 分酸化処理	60.00%	Sr/Ca (1/0.5)	x=0.15	水溶液法	x=0.01	水熱合成法
11*	x=0.1	固相反 応法	なし	なし	Sr/Ca (1/0.5)	x=0.15	水溶液法	x=0.01	水熱合成法

* 資料番号 10、11 は比較例

サンプル No. 1 からサンプル No. 4 までは、赤色蛍光体に $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{B}_3\text{O}_6\text{:Eu}_x$ 、緑色蛍光体に $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4\text{:Mn}_x$ を使い、青色蛍光体とし

- て本発明の $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちのいずれか一種以上）を用いた組み合わせからなる。蛍光体の合成方法、発光中心となるEu、Mnの置換比率、すなわちY、Me元素（ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）に対するEuの置換比率、Zn元素に対するMnの置換比率、および2価のEuイオンと置換する3価のEuイオン量を表1に示すように種々かえて作製している。また、サンプルNo. 1からサンプルNo. 4までの青色蛍光体は、コーティングする元素を含有した金属アルコキシドまたはアセチルアセトンを用いて、加水分解法で酸化物またはフッ化物を蛍光体粒子表面にコーティングしている。
- 10 サンプルNo. 5からサンプルNo. 10までは、赤色蛍光体に $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、緑色蛍光体に $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、青色蛍光体に $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaの内のいずれか一種以上）を用いた組み合わせからなる。上記と同様に、蛍光体合成方法、発光中心となるEu、Mnの置換比率および青色蛍光体を構成する2価のEuイオンと置換する3価のEuイオン量を表1に示すように種々かえて作製している。また、サンプルNo. 5とサンプルNo. 6とは、加水分解法にて酸化物またはフッ化物を蛍光体粒子の表面にコーティングしている。

- また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インクは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。その蛍光体インクの粘度（25℃）は、すべて1.5 Pa・s～30 Pa・sの範囲である。
- 20

成膜された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インクが塗布され、しかも目詰まり無く塗布できていることが見いだされた。なお、各色の蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1 μm～3.0 μmで、最大粒径8 μm以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

- 25 サンプルNo. 10は、 $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ の2価の内の60%をEuの3価に置換したサンプルである。サンプルNo. 11は、特に酸化処理を行っていない $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ からなる青色蛍光体粒子を用いたサンプルである。この2つのサンプルは、サンプルNo. 1からサンプルNo. 9までの本発明の実験例に対する比較例であり、以下、サンプル10を比較サンプル

No. 10、サンプル11を比較サンプルNo. 11とする。

なお、表1のEuイオンの2価および3価の測定は、XANES法 (X-ray absorption near edge structure) で測定した。

- 5 これらの11サンプルについて、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程 (520℃、20分) における各色の輝度がどう変化するかをモデル実験として、各色の焼成前後の輝度およびその変化率を測定した。なお、焼成前については、粉体で行い、焼成後についてはペーストを塗布し焼成して作製した膜について行った。これを実験1とする。

- 10 次に、パネル製造工程におけるパネル貼り合わせ (封着工程450℃、20分) 前後の各蛍光体の輝度変化 (劣化) 率を測定した。これを実験2とする。

さらに、パネルを各色について点灯した時の輝度および輝度劣化の変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧200V、周波数100kHzの放電維持パルスを100時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、

- 15 そこから輝度劣化変化率を求めた。この輝度劣化変化率は、下記の式で定義した。
輝度劣化変化率 = $(100 \times ([\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}] / [\text{印加前の輝度}]))$

また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像のちらつきを目視により評価した。すなわち、画像中に1ヶ所でもちらつきが認められれば、ちらつきありと判定した。また、パネルの輝度分布については、白表示時の輝度を輝度計で
20 測定して、その全面の分布を求めた。また目詰まりについては、内径80μmのノズルを用い200時間連続塗布を行いノズルの目詰まりの有無を調べた。これを実験3とする。

- これら実験1から実験3までにおいて、各色の輝度および輝度劣化変化率についての結果を表2に示す。さらに、表2には、青色全面点灯時の輝度の測定結果
25 も示している。

【表 2】

試料番号	(実験1) 背面パネル工程 蛍光体焼成 520℃による輝度 劣化率 (%)			(実験2) パネル張り合せ工 程封着時(450℃) における蛍光体 の輝度劣化率 (%)			(実験3) 200V,100kHzの放 電維持パルス100 時間印加後のパ ルスの輝度変化 率(%)			(実験3) アドレス放電時 のアドレスミス 及びノズルの目 詰まり(200時間 での)の有無	青色全面点燈 時の輝度
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
											cd/cm ²
1	0.0	-1.2	-4.9	0.2	-2.6	-13.0	-0.2	-4.4	-14.5	共になし	84.1
2	0.1	-1.3	-4.0	0.1	-2.4	-13.2	-0.3	-4.1	-14.2	共になし	85
3	0.0	-1.4	-4.5	0.2	-2.3	-12.9	-0.2	-4.0	-14.6	共になし	86.1
4	0.1	-1.4	-4.7	0.1	-2.2	-12.7	-0.2	-4.2	-14.1	共になし	83.5
5	0.1	-1.5	-4.9	0.0	-2.0	-12.9	-0.1	4.3	-14.8	共になし	85.8
6	0.1	-1.2	-4.3	0.1	-2.3	-12.6	-0.1	-4.1	-14.9	共になし	91
7	0.2	-1.4	-4.5	0.2	-2.4	-12.3	-0.2	-4.2	-14.7	共になし	88.9
8	0.1	-1.2	-4.3	0.3	-2.5	-12.5	-0.2	-4.3	-15.1	共になし	90.1
9	0.2	-1.5	-4.1	0.2	-2.1	-12.8	-0.2	-4.1	-15.6	共になし	84
10*	-0.3	-1.3	-4.2	-0.2	-2.3	-13.0	-0.3	-4.1	-14.8	共になし	58
11*	-0.4	-1.5	-4.1	-1.2	-2.4	-13.2	-1.1	-4.4	-15.6	共にあり	82

*試料番号10、11は比較例

表2に示すように比較サンプルNo. 11、すなわち青色蛍光体で2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換していないサンプルでは、各工程における輝度劣化率が大きく、200V、100kHzの加速寿命テストで11%の輝度低下が見られた。また、アドレスミスやノズルの目詰まりも生じた。

また、表2に示すように比較サンプルNo. 10は、2価のEuイオンの内60%を3価にしているため、各工程の輝度劣化は少ないが、パネルとしての青色の輝度が大幅に低下していることが認められた。

一方、サンプルNo. 1からサンプルNo. 9までについては、青色の変化率がすべて0.5%以下の値となっており、しかもアドレスミスも生じなかった。

これは、 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ の青色蛍光体を構成する2価のEuイオンのうち、5%~55%を3価のEuイオンで置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気による水や炭化水素、あるいはパネル封着時のMgOや隔壁、封着フリット材

5 および蛍光体から出た水や炭化水素が蛍光体の表面の欠陥層に吸着しなくなったため、結果として、パネルの輝度を低下させずにアドレスミスやノズルの目詰まりがなくなったものである。

- さらに実験4として、青色蛍光体の2価のEuイオンのうち、5%~55%を3価のEuイオンで置換していない蛍光体と、サンプルNo. 1からサンプルNo. 9までの蛍光体とを60℃、90%の相対湿度中に10分間放置した後、100℃で乾燥し、その後これらの蛍光体のTDS分析(昇温脱離ガス質量分析)を行った。その結果、水の物理吸着(100℃付近)と化学吸着(300℃~500℃)のピークは、置換処理をしたサンプルNo. 1からサンプルNo. 9までと比較すると約15倍多い結果が得られた。この結果から、5%~55%の範囲で置換させることで、水の吸着を大幅に減少させることができることが見出された。
- 10
- 15

また、実験5として、紫外線により励起されて発光する蛍光灯に対して、本発明に係る蛍光体を用いた場合についての結果を説明する。

- 公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、表1のサンプルNo. 7の条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布して得られる蛍光体層を用いた蛍光灯サンプルNo. 12を作製した。また、比較例として、同様に表1に示すサンプルNo. 11の条件下の各色蛍光体を混合したものを塗布して比較蛍光灯サンプル13も同様に作製した。その結果を表3に示す。
- 20

【表3】

試料番号	蛍光体	輝度 (cd/m ²)	100V,60Hz 5000時間 後の 輝度変化
12	試料番号7の蛍光体	6850	-0.31%
13*	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

表 3 からわかるように、蛍光灯サンプル N o. 1 2 は輝度および輝度の劣化変化率も大幅に小さくできることが見出された。

産業上の利用可能性

- 5 以上のように本発明によれば、蛍光体層を構成する $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ の青色蛍光体の 2 価の Eu イオンのうち、5%~55%を 3 価 Eu イオンで置換することにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止することができ、PDP や蛍光灯の輝度及び寿命を改善することができるとともに、信頼性を向上させることができる。

請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は少なくとも青色蛍光体層を有し、前記青色蛍光体層は青色蛍光体が $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）またはバリウム（Ba）のうちの少なくとも1種）であらわされる化合物からなり、前記青色蛍光体を構成するユーロピウム（Eu）原子のうち、2価のEuイオン濃度が45%～95%で、3価のEuイオン濃度が5%～55%であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
2. 前記化合物の $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を、 $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaの内のいずれか一種以上）と表わしたときに、Xが0.25以下、0.003以上であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置。
3. 紫外線により励起されて可視光を発光する化合物 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）の結晶構造からなる蛍光体であって、その蛍光体を構成するEu原子のうち、2価のEuイオン濃度が45%～95%で、3価のEuイオン濃度が5%～55%であることを特徴とする蛍光体。
4. 前記蛍光体の化合物 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を、 $\text{Me}_{3(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaの内のいずれか一種以上）と表わしたときに、Xが0.25以下、0.003以上であることを特徴とする請求項3記載の蛍光体。
5. 2価のEuイオンを母体に持つ化合物 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）からなる蛍光体を酸化

雰囲気中で焼成して、2価のEuイオンのうちの5%～55%を3価に置換することを特徴とする蛍光体の製造方法。

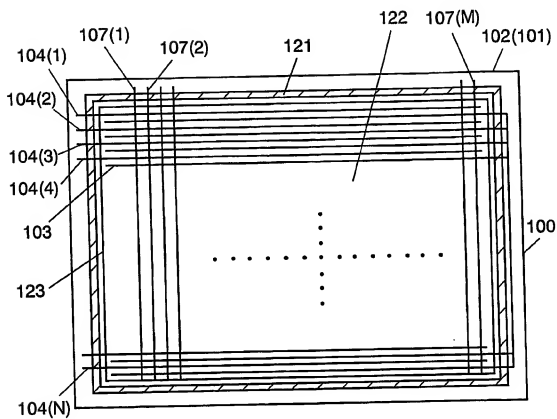
6. 2価のEuイオンを母体を持つ化合物 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、
5 Meは、Ca、SrまたはBaのうちの少なくとも1種）からなる蛍光体粉末を
アルコール溶液中でアルミニウム（Al）、ランタン（La）またはシリコン（Si）
の元素を含有するアルコキシドまたはアセチルアセトンと共に混合して加水
分解させ、アルコール成分を除去した後酸化雰囲気中で焼成することで、2価の
Euイオンのうちの5%～55%を3価に置換すると同時に、前記蛍光体粉末の
10 表面にAl、LaまたはSiの酸化物薄膜またはフッ化物薄膜を形成することを
特徴とする蛍光体の製造方法。

7. 2価のEuイオンを持つ化合物 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、Meは、
Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）からなる蛍光体を酸化雰囲気中で焼
15 成する工程において、前記酸化雰囲気が酸素、酸素-窒素、オゾン-窒素、また
は水蒸気-窒素であり、焼成温度が350℃～900℃であることを特徴とする
請求項5記載の蛍光体の製造方法。

8. Ca、Ba、Sr、Mg、SiおよびEuをそれぞれ含有する酸化物、炭酸
20 化物または金属塩を混合して混合物を作製する工程と、前記混合物を空気中で焼
成して前記炭酸化物または金属塩を分解する工程と、前記混合物を還元雰囲気中
で焼成してEu原子の状態を2価にする工程と、酸化雰囲気中で焼成してEuの
2価イオンが45%～95%で、Euの3価イオンが5%～55%にする工程と
を有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

1/5

FIG. 1



2/5

FIG. 2

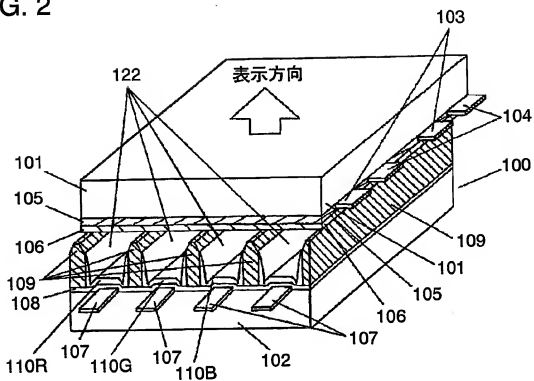
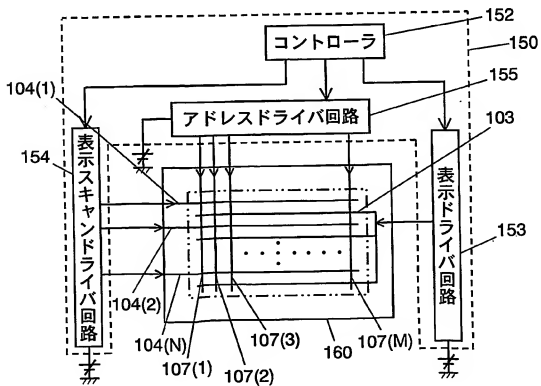
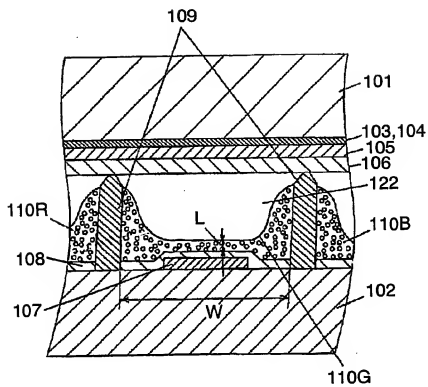


FIG. 3



3/5

FIG. 4



図面の参照符号の一覧表

100	PDP
101	前面ガラス基板
102	背面ガラス基板
103	表示電極
104	表示スキャン電極
105, 108	誘電体ガラス層
106	MgO保護層
107	アドレス電極
109	隔壁
110R	蛍光体層（赤）
110G	蛍光体層（緑）
110B	蛍光体層（青）
121	気密シール層
122	放電空間
123	画像表示領域
152	コントローラ
153	ドライバ回路
154	表示スキャンドライバ回路
155	アドレスドライバ回路
200	インク塗布装置
210	サーバ
220	加圧ポンプ
230	ヘッド
230a	インク室
240	ノズル
250	インク

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/06047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl¹ C09K11/64, C09K11/08, H01J11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl¹ C09K11/00-11/89, H01J11/02, H01J9/227, H01J17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-6087 A (Hitachi, Ltd.), 10 January, 1989 (10.01.89), Claims; examples (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

- later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2003 (26.06.03)Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09K11/64, C09K11/08, H01J11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09K11/00-11/89, H01J11/02, H01J9/227, H01J17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 64-6087 A(株式会社日立製作所)1989.01.10 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 6 . 0 3

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

